

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-079625

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/30

C09D 5/16

C09D201/04

C09K 3/18

(21)Application number : 2000-269056

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 05.09.2000

(72)Inventor : SATO KAZUYUKI

MORITA MASAMICHI

(54) FLUORINE-CONTAINING WATER AND OIL REPELLING COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorine-containing water and oil repelling coating film having a multilayered structure, having good adhesiveness with respect to other material and having good water and oil repelling properties even if the uppermost coating film is low in the content of fluorine.

SOLUTION: In the fluorine-containing water and oil repelling coating film having the multilayered structure containing a layer comprising a compound with a fluorine element content of 40 wt.% or more and a layer comprising a compound with a fluorine element content of below 40 wt.%, the concentration of the fluorine element in the coating film layer on the side of a base material is higher than that of the fluorine element in the uppermost coating film layer.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-79625
(P2002-79625A)

(43)公開日 平成14年3月19日(2002.3.19)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-------------|
| B 3 2 B 27/30 | | B 3 2 B 27/30 | D 4 F 1 0 0 |
| C 0 9 D 5/16 | | C 0 9 D 5/16 | 4 H 0 2 0 |
| 201/04 | | 201/04 | 4 J 0 3 8 |
| C 0 9 K 3/18 | 1 0 2 | C 0 9 K 3/18 | 1 0 2 |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-269056(P2000-269056)

(22)出願日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 佐藤 数行

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 森田 正道

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素含有撥水撥油性塗膜

(57)【要約】

【課題】 他の材料との接着性が良好で、最表面の塗膜層が低フッ素であっても、良好な撥水撥油性を有する多層構造からなる撥水撥油性塗膜を提供する。

【解決手段】 フッ素元素濃度が40重量%以上の化合物からなる層とフッ素元素濃度が40重量%未満の化合物からなる層とを含有する多層構造を有する撥水撥油性塗膜であって、基材側塗膜層のフッ素元素濃度が最表面塗膜層のフッ素元素濃度よりも高いことを特徴とする撥水撥油性塗膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】多層構造からなる撥水撥油性塗膜において、基材側塗膜層が最表面塗膜層よりもフッ素元素濃度が高いことを特徴とする撥水撥油性塗膜。

【請求項2】基材側塗膜層のフッ素元素濃度が40重量%以上の化合物からなり、かつ最表面塗膜層のフッ素元素濃度が40重量%未満の化合物からなることを特徴とする請求項1記載の撥水撥油性塗膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明のフッ素含有多層膜は最表面の塗膜層が低フッ素のために、他の材料との接着性、親和性が良好である。また、基材側塗膜層が高フッ素のために良好な撥水撥油性を有する。

【0002】

【従来の技術】従来、基材に撥水撥油性を付与するための一手段として、フルオロアルキル基を有する化合物を基板に被覆することが行われている。例えばフッ素系重合体を有機溶剤に溶解して液状の組成物を調製し、これを基板の表面に塗布したり、またはフッ素化合物の薄膜を蒸着法により形成する方法が検討されている。例えば特開平6-115023号公報には特定の構造を有するフッ素系重合体を塗布する方法が提案されており、特開平5-215905号公報には特定の構造を有するフッ素系化合物を蒸着する方法が提案されている。

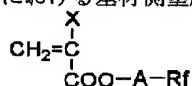
【0003】そして、繊維、プラスチック、ガラス、金属、石材、紙、皮革等の基材の撥水撥油性の付与には、これらの表面にフッ素化合物を少なくとも1回は塗布または蒸着して表面改質を施す方法が知られている。しかしながら、表面改質後の最表面が高濃度のフッ素成分で覆われることを意図した設計のために非粘着性を示し、他の材料等との接着加工には不適であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者は、非粘着性を示さない多層構造を有する撥水撥油性塗膜を開発するべく鋭意検討した。その結果、フッ素元素濃度が40重量%以上の化合物からなる層とフッ素元素濃度が40重量%未満の化合物からなる層とを含有する多層構造を有する塗膜であって、基材側塗膜層のフッ素元素濃度が最表面塗膜層のフッ素元素濃度よりも高い組成物を用いることにより、目的とする撥水撥油性塗膜が得られることを見出し、本発明に至った。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明における基材側塗膜層を構*



【0013】【式中、Rfは炭素数6～16のポリフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基であり、Aは炭素数1～4のアルキレン基、

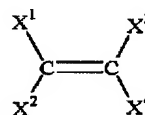
*成するフッ素元素濃度が40重量%以上の化合物、および最表面塗膜層を構成するフッ素元素濃度が40重量%未満の化合物からなる多層構造を有する撥水撥油性塗膜の各層は、例えば、(a) フッ素モノマー（以下 (a) 成分という。）単独、および (b) この (a) 成分と共重合可能な他のモノマー（以下 (b) 成分という。）単独、または (a) 成分と (b) 成分を重合させることにより得ることができる。

【0006】(a) 成分としては、フッ素原子および炭素-炭素二重結合を有し、エステル基を有しないモノマー、あるいはフッ素原子、炭素-炭素二重結合およびエステル基を有するモノマーであってよい。フッ素原子および炭素-炭素二重結合を有し、エステル基を有しないモノマー（すなわち、フッ素系エチレン性不飽和モノマー）は、以下の式を有してよい。

【0007】

【0008】

【化1】



【0009】【式中、X¹、X²、X³、X⁴は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基またはフルオロアルキル基であり、X¹、X²、X³、X⁴の少なくとも1つが、フッ素原子またはフルオロアルキル基である。】上記のアルキル基およびフルオロアルキル基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。アルキル基およびフルオロアルキル基は、1～6個の炭素原子を有してよい。

【0010】フッ素系エチレン性不飽和モノマーの例としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオリド、トリフルオロエチレン、ビニルフルオリドが挙げられる。

【0011】フッ素系エチレン性不飽和モノマーは、水素原子を含まないモノマー（すなわち、X¹、X²、X³、X⁴が、フッ素原子、塩素原子またはパーフルオロアルキル基である）であってよい。フッ素系モノマーは、以下の一般式（I-1）を有するフッ素系（メタ）アクリレートであってよい。

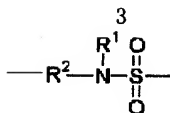
【0012】

【化2】

(I-1)

【0014】

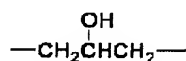
【化3】



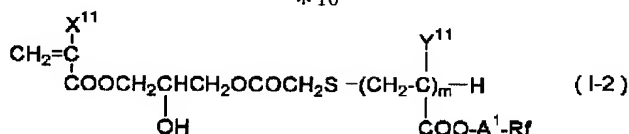
【0015】（但し、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基である）、もしくは、

【0016】

【化4】



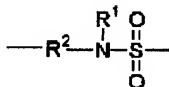
*10



【0019】〔式中、 R^f は炭素数6～16のポリフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基、 A^1 は炭素数1～4のアルキレン基、

【0020】

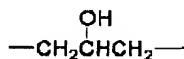
【化6】



【0021】（但し、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基である）、もしくは、

【0022】

【化7】



【0023】であり、 X^{11} は、水素原子またはメチル基であり、 Y^{11} は水素原子またはメチル基であり、 m は5～100である。〕

ポリフルオロアルキル基（ R^f 基）は、パーフルオロアルキル基であってよい。

【0024】パーフルオロポリエーテル基は、具体的には、次のとおりである。

【0025】 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{---}$ 、

〔式中、 $n=3\sim30$ の整数である。〕

$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{---}$ 、

〔式中、 $n=2\sim30$ 、 $m=3\sim70$ の整数である。〕

$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{---}$ 、

〔式中、 $n=2\sim40$ 、 $m=4\sim70$ の整数である。〕

$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{---}$

〔式中、 $n=3\sim30$ の整数である。〕

パーフルオロポリエーテル基の数平均分子量（ $^{19}\text{F-N}$

*【0017】であり、 X は、水素原子またはメチル基である。〕

また、フッ素系（メタ）アクリレートは、以下の一般式（I-2）を有するフッ素系（メタ）アクリレートマクロモノマーであってよい。

【0018】

【化5】

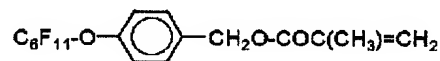
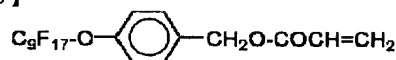
MRにより測定）は、500～5,000の範囲であることが好ましい。

【0026】フッ素系（メタ）アクリレートの例は、次のとおりである。

- 20 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

【0027】

【化8】

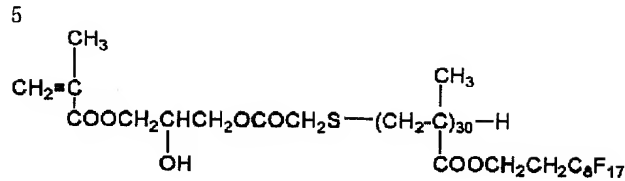


40

【0028】 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{10}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{---COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

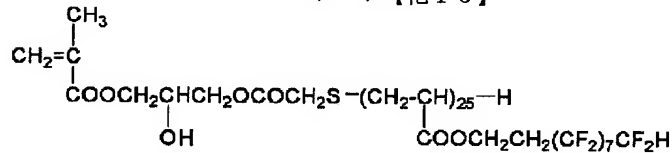
【0029】

【化9】



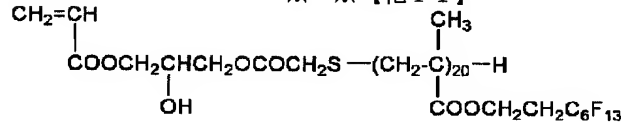
【0030】

* * 【化10】



【0031】

※ ※ 【化11】



【0032】これらのフッ素系モノマーは2種類以上のものを混合させて用いてもよい。(a)成分と共重合可能な(b)成分の具体例としては、(1)メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類；(2)ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；(3)フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどのフェノキシアルキル(メタ)アクリレート類；(4)メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、プロポキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシブチル(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；(5)ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチ

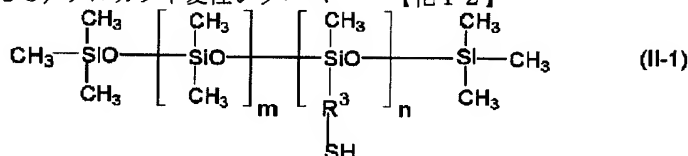
レングリコール(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類；(6)ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどのポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート類；(7)シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレートなどのシクロアルキル(メタ)アクリレート類；(8)メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類もしくはシクロアルキルビニルエーテル類；(9)酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸などのカルボン酸ビニルエステル類；(10)エチレン、プロピレン、イソブテンなどのα-オレフィン類；(11)スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ジイソ

プロペニルベンゼン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、1, 1-ジフェニルエチレン、*p*-メトキシスチレン、*N*, *N*-ジメチル-*p*-アミノスチレン、*N*, *N*-ジエチル-*p*-アミノスチレン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾールなどのビニル芳香族化合物；(12) (メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有化合物；(13)メルカプト変性シリコ

*ー、シリコンマクロモノマー、アゾ基含有シリコンおよび重合性シランなどの含ケイ素重合性化合物を挙げることができる。メルカプト変性シリコンは、少なくとも1つのSH基を有するシリコンである。メルカプト変性シリコンは、例えば、以下の一般式(II-1)または(II-2)を有する。

【0033】

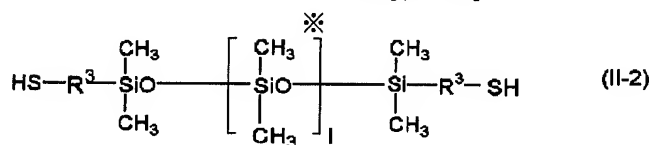
【化12】



【0034】または

【0035】

※【化13】

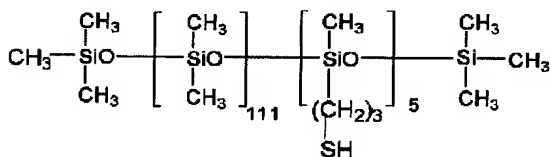
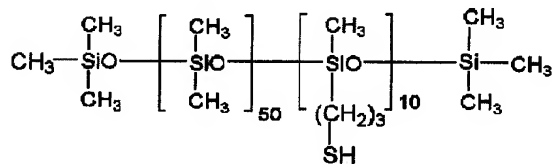
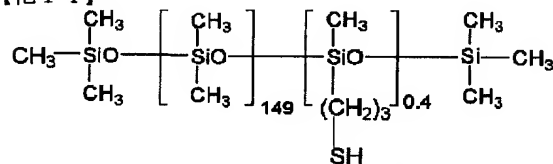


【0036】〔式中、 R^3 は、場合によりエーテル結合1個または2個で遮断されている直鎖状または分岐鎖状の炭素鎖を有する炭素数1~10の2価の飽和炭化水素基であり、 l は10~20であり、 m は10~200であり、 n は1~10である。〕

メルカプト変性シリコンの具体例は、つぎのとおりである。

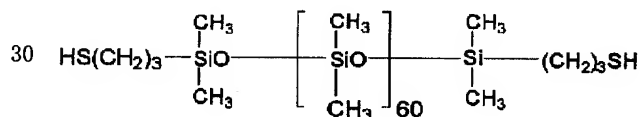
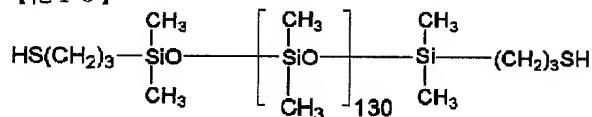
【0037】

【化14】



【0038】

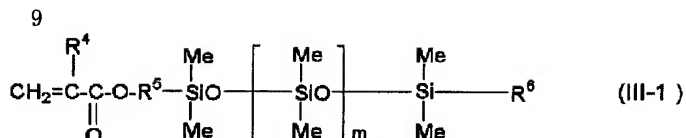
【化15】



【0039】シリコンマクロモノマーは、例えば、以下の一般式(III-1)を有する。

【0040】

【化16】



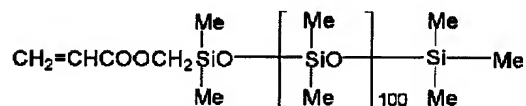
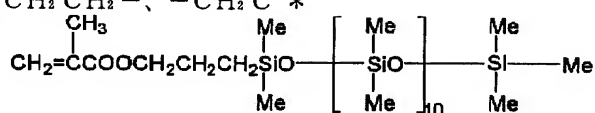
【0041】〔式中、Meは、メチル基であり、R⁴は、メチル基または水素原子であり、R⁵は、場合によりエーテル結合1個又は2個で遮断されている、直鎖状又は分岐鎖状の炭素鎖を有する炭素原子1～10個の2価の飽和炭化水素基であり、R⁶は炭素数1～4のアルキル基であり、mは、3～300である。〕

R⁵は、具体的には、-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₁₀-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH₂OCH₂CH₂CH₂-, -CH₂C*

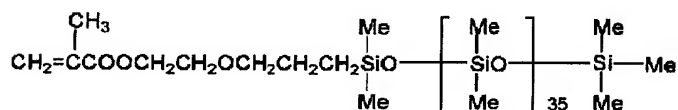
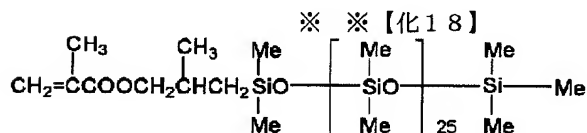
* H₂OCH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂-などが例示される。シリコンマクロモノマーは、分子鎖の片末端のラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物として好適に用いられ、具体例としては、以下に示すものが挙げられる。

【0042】

【化17】



【0043】

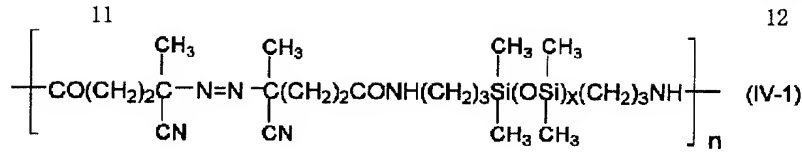


【0044】〔上記式中、Meはメチル基である。〕
アゾ基含有シリコンは、アゾ基およびウレタン結合を有するシリコンであってよい。アゾ基含有シリコン

は、例えば、以下の一般式(IV-1)を有する。

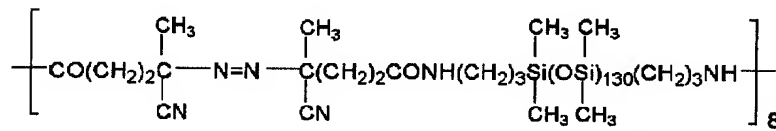
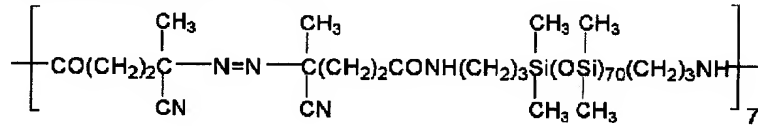
【0045】

【化19】



【0046】 [式中、xは10～200であり、nは1～20である。]

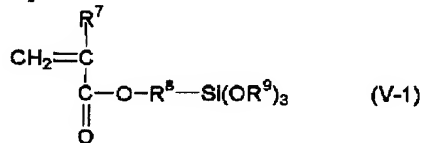
アゾ基含有シリコーンの具体例は次のとおりである。 *



【0048】 重合性シランは、エチレン性不飽和二重結合およびシロキサン結合を有する化合物である。重合性シランは、例えば、以下の一般式 (V-1) または (V-2) を有する。

【0049】

【化21】



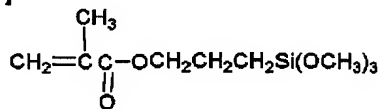
【0050】 または
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OR}^9)_3 \quad (\text{V-2})$

[式中、 R^7 は、メチル基または水素原子であり、 R^8 は、場合によりエーテル結合1個または2個で遮断されている、直鎖状または分岐鎖状の炭素鎖を有する炭素原子1～10個の2価の飽和炭化水素基であり、 R^9 は炭素数1～4のアルキル基である。]

重合性シランの具体例は、次のとおりである。

【0051】

【化22】



【0052】 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$
 これらの含ケイ素重合性化合物は2種類以上のものを混合させて用いてもよい。

【0053】 これら (a) 成分と共重合可能な (b) 成分のうち、なかでもアルキル (メタ) アクリレート類が好ましく用いられる。

【0054】 さらに、本発明における基材側塗膜層を構

成するフッ素元素濃度が40重量%以上の化合物、および最表面塗膜層を構成するフッ素元素濃度が40重量%未満の化合物からなる多層構造を有する撥水撥油性塗膜の各層には、含フッ素低分子化合物を含んでもよい。

【0055】 この含フッ素低分子化合物は、シラン、アルコール、クロロシラン、エポキシ、リン酸エステルであってよい。含フッ素低分子化合物の例は、次のとおりである。

2-ハーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₃CH₂CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃],

2-ハーフルオロデシルエチルトリエトキシシラン [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₄CH₂CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃],

30 2-ハーフルオロドデシルエチルトリエトキシシラン [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₅CH₂CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃],

2-ハーフルオロテトラデシルエチルトリエトキシシラン [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₆CH₂CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃],

2-ハーフルオロオクチルエタノール [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₃CH₂CH₂OH],

2-ハーフルオロデシルエタノール [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₄CH₂CH₂OH],

2-ハーフルオロドデシルエタノール [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₅CH₂CH₂OH],

2-ハーフルオロテトラデシルエタノール [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₆CH₂CH₂OH],

2-ハーフルオロオクチルエチルトリクロロシラン [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₃CH₂CH₂-SiCl₃],

40 2-ハーフルオロデシルエチルトリクロロシラン [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₄CH₂CH₂-SiCl₃],

2-ハーフルオロドデシルエチルトリクロロシラン [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₅CH₂CH₂-SiCl₃],

2-ハーフルオロテトラデシルエチルトリクロロシラン [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₆CH₂CH₂-SiCl₃],

3-ハーフルオロオクチル-1, 2-エボキシプロパノール [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₃-G1y],

3-ハーフルオロデシル-1, 2-エボキシプロパノール [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₄-G1y],

3-ハーフルオロドデシル-1, 2-エボキシプロパノール [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₅-G

ly],

3-*n*-フルオロテトラデシル-1, 2-エポキシプロパン [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₆-Gly],

(Gly はグリシジル基である。)

2-*n*-フルオロオクタエチルホスフェート [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₃-CH₂CH₂O]_m-PO-(OH)₃-m],

2-*n*-フルオロデシエチルホスフェート [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₄-CH₂CH₂O]_m-PO-(OH)₃-m],

2-*n*-フルオロドデシエチルホスフェート [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₅-CH₂CH₂O]_m-PO-(OH)₃-m],

2-*n*-フルオロテトラデシエチルホスフェート [CF₃CF₂(CF₂CF₂)₆-CH₂CH₂O]_m-PO-(OH)₃-m],

(*m* = 1 ~ 3)

これらの化合物は、単独で、または2種類以上を併用することができる。

【0056】本発明の基材側塗膜層を構成するフッ素元素濃度が40重量%以上の化合物、および最表面塗膜層を構成するフッ素元素濃度が40重量%未満の化合物からなる多層構造を有する撥水撥油性塗膜において、基材側塗膜層を構成する化合物のフッ素元素濃度は40~70重量%、好ましくは50~70重量%である。基材側塗膜層のフッ素元素濃度が40重量%未満では、得られる塗膜は撥水撥油性が十分に発現されにくい。

【0057】さらに、最表面塗膜層を構成する化合物のフッ素元素濃度は0~40重量%、好ましくは0~20重量%である。最表面塗膜層のフッ素元素濃度が40重量%以上では、得られる塗膜の接着性は十分に発現されにくい。

【0058】本発明において多層構造を有する撥水撥油性塗膜重合体を製造するための重合様式としては、ラジカル重合性開始剤を用いる、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、または塊状重合法のいずれをも用いることができ、重合操作としても、回分式、半連続式または連続式の操作などから適宜のものを選択することができる。

【0059】ラジカル重合性開始剤としては、例えば

(1) アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類；(2) メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；(3) 過酸化水素、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類；(4) ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類；(5) *tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類；(6) アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系化合物類；(7) 過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類；その

他を挙げることができる。

【0060】多層構造を有する撥水撥油性塗膜を得るための重合は、溶剤系で行うことが好ましい。ここに、好ましい溶剤としては、例えば、(1) ヘキサフルオロジクロロプロパン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5-デカフルオロペンタン、ベンゾトリフロライド、*m*-キシレンヘキサフロライドなどのヒドロフルオロカーボン類；(2) 酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブなどのエステル類；(3) アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；(4) テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；(5) N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；(6) トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；その他を挙げることができる。なかでも、各成分の溶解性やコーティング性の点から、ヘキサフルオロジクロロプロパン、アセトン、トルエン、等が好ましく用いられる。

<塗膜の形成方法>本発明の多層構造を有する撥水撥油性塗膜は、希釈溶液として各種の基材に塗布、または蒸着により形成することが可能である。基材としては、具体的に、例えば繊維、プラスチック、無機ガラス、金属、シリコンウェハー、石材などの板、フィルムその他、紙、皮革等を挙げることができる。

【0061】塗布方法としては公知の方法を使用することができ、特にコーター法、ディッピング法、印刷法などの湿式の方法や、真空蒸着法、スパッタ法などの乾式の方法を適用することができる。

【0062】

【実施例】以下、本発明の実施の形態を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に何ら制約されるものではない。なお、以下において「g」および「%」は特にことわらない限り、それぞれ重量部および重量%を示す。

【0063】<製造例1>

<重合体の製造>内容積0.5リットルの攪拌機付きガラス製フラスコに、ヘキサフルオロジクロロプロパン(HCFC-225)160g、パーフルオロオクタエチルアクリレート(17FA)40.0g、および*tert*-ブチルパーオキシピバレート(パーブチルPV；日本油脂製)1.0gを仕込み、昇温を開始した。反応フラスコ内の温度が65℃で5時間攪拌し反応を行った。その後、室温に戻して固形分濃度19.6%のフッ素系重合体溶液A1を得た。表1に、このフッ素系重合体溶液A1を得るための単量体の仕込み量、収量、重合転化率および固形分濃度、さらに示差走査熱量計(DSC)による融点(T_m)を示す。

【0064】<製造例2>各モノマーの種類および仕込み量を表1に示したように変更したこと以外は、製造例1と同様に非フッ素系重合体溶液A2を調製した。

【0065】実施例1

<二層塗膜の調製>製造例1で得られたフッ素系重合体溶液(A1)120.0gにHCFC-225;120gを加えて希釈し、固形分濃度10%のフッ素系重合体溶液を得た。次に、この溶液中にポリエチレンテレフタレートフィルムをディッピングし、0.5mm/sで引き上げて風乾後、一層目の塗膜を形成した。さらに、製造例2で得られた非フッ素系重合体溶液(A2)120.0gにアセトン;4680gを加えて希釈させて得た固形分濃度0.5%の非フッ素系重合体溶液に、こ

【0066】<二層塗膜の評価>二層塗膜の特性評価として、n-ヘキサデカンおよび純水の経時での接触角*

| | 重合体 | 製造例 | |
|-------------|------------|------|------|
| | | 1 | 2 |
| 単量体成分 [g] | (a) 基材側塗膜層 | | |
| | 17FA | 40 | - |
| | BA | - | 40 |
| | (c) 重合溶媒 | | |
| | HCFC-225 | 160 | - |
| (d) 重合開始剤 | アセトン | - | 160 |
| | パーブチルPV | 1 | - |
| | AIBN | - | 1 |
| 収量 [g] | | 39.2 | 39.2 |
| 重合転化率 [%] | | 98.1 | 97.9 |
| 固形分濃度 [%] | | 19.6 | 19.6 |
| フッ素元素濃度 [%] | | 64.1 | 0 |
| 融点 [°C] | | 88.1 | 10.5 |

【0069】

※ ※ 【表2】

| 各重合体組成 [g] | (a) 基材側塗膜層 | A1 | 実施例 | | | | 比較例 | | | | |
|------------|------------|------|------|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| (b) 最表面塗膜層 | HCFC-225 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | - | - | - | - |
| | A2 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | - | 120 | 120 | 120 | 120 |
| | アセトン | 4680 | 2280 | 480 | 180 | - | 4680 | 2280 | 480 | 180 | - |

【0070】

★ ★ 【表3】

| | 時間 [分] | 実施例 | | | | 比較例 | | | | |
|--------------------|--------|-----|-----|-----|----|-----|----|----|----|----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 接触角 (n-ヘキサデカン) [度] | 0.17 | 78 | 78 | 61 | 60 | 78 | 19 | 21 | 24 | 35 |
| | 0.5 | 78 | 78 | 57 | 43 | 78 | 19 | 21 | 21 | 30 |
| | 1 | 78 | 78 | 55 | 32 | 78 | 19 | 19 | 19 | 25 |
| | 2 | 78 | 78 | 55 | 31 | 78 | 19 | 19 | 19 | 23 |
| | 3 | 78 | 78 | 54 | 31 | 78 | 19 | 19 | 19 | 19 |
| | 5 | 78 | 78 | 54 | 31 | 78 | 19 | 19 | 19 | 19 |
| 接触角 (水) [度] | 0.17 | 120 | 118 | 110 | 91 | 120 | 90 | 85 | 85 | 85 |
| | 0.5 | 118 | 113 | 103 | 85 | 118 | 88 | 84 | 84 | 84 |
| | 1 | 117 | 110 | 100 | 85 | 117 | 85 | 83 | 83 | 83 |
| | 2 | 116 | 105 | 99 | 85 | 116 | 84 | 82 | 82 | 82 |
| | 3 | 115 | 102 | 99 | 85 | 115 | 83 | 82 | 82 | 82 |
| | 5 | 115 | 102 | 99 | 85 | 115 | 83 | 82 | 82 | 82 |
| 接着性テスト | | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0071】表中の略号は、下記内容を示す。

【0072】

17FA: パーフルオロオクチルエチルアクリレート

BA: ブチルアクリレート

*変化を測定した。さらに、接着性の評価として上記の二層塗膜が形成されたフィルムを試料として、セロハンテープによる接着性テストを実施した。すなわち、0.05kg/cm²の重りをぶら下げた二層塗膜の表面に「セロハンテープ」(日東電工製)を接着させ、1分間荷重をかけた時のセロハンテープの接着性を確認した。そして、接着性が認められるものを「○」、接着せずにテープがはがれるものを「×」と評価した。以上の結果を表3に示す。

【0067】実施例2~4および比較例1~5

実施例1において、組成物の内容を表3に示すものに変えたこと以外は実施例1と同様にして各塗膜を製造した。

【0068】

【表1】

パーブチルPV: t-ブチルパーオキシビバレート

AIBN: アゾビスイソブチロニトリル

HCFC-225: ヘキサフロロジクロロプロパン

【発明の効果】本発明のフッ素含有多層膜は最表面の塗膜層が低フッ素のために、他の材料との接着性、親和性が良好である。また、基材側塗膜層が高フッ素のために＊

＊良好な撥水撥油性を有する塗膜を製造し得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK17B AK17C AK25 AK42
AT00A BA03 BA04 BA05
BA07 BA10A BA10C BA13
BA27 CC00A CC00C EH46
JB04 JB06 JB07 JK06 YY00B
YY00C
4H020 BA13
4J038 CD091 CD111 CD121 CD131
CG141 CH121 CH251 CH261
CJ011 CJ041 CJ071 CJ081
CJ131 CJ211 CJ291 GA12
PB03 PC02 PC03 PC04 PC06
PC08 PC10